

HIKARIKOKASEISOSEIBUTSU**Publication number:** JP51047940**Publication date:** 1976-04-24**Inventor:** ICHIMURA KUNIHIRO; NAGASAWA KOTARO; OCHI
HIDEO; TAKADA HIROMU**Applicant:** KOGYO GIJUTSUIN; SOMAR MFG**Classification:****- international:** C08F8/00; C08F8/30; C08F290/00; C08F299/00;
C08J3/24; C09D4/00; C09D5/00; C09D11/00;
C09D11/10; C08F8/00; C08F290/00; C08F299/00;
C08J3/24; C09D4/00; C09D5/00; C09D11/00;
C09D11/10; (IPC1-7): C08F8/30; C08J3/24; C09D5/00;
C09D11/10**- European:****Application number:** JP19740121707 19741022**Priority number(s):** JP19740121707 19741022[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP51047940

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list**3** family member for: **JP51047940**

Derived from 1 application

[Back to JP51047940](#)**1 HIKARIKOKASEISOSEIBUTSU****Inventor:** ICHIMURA KUNIHIRO; NAGASAWA
KOTARO; (+2)**Applicant:** KOGYO GIJUTSUIN; SOMAR MFG**EC:****IPC:** C08F8/00; C08F8/30; C08F290/00 (+18)**Publication info:** **JP1005218C C** - 1980-06-30**JP51047940 A** - 1976-04-24**JP54036196B B** - 1979-11-07

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



特記号なし

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-47940

⑬公開日 昭51.(1976) 4.24

⑭特願昭 49-121707

⑯出願日 昭49.(1974) 10.22

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7267 46

66P2 48

7182 44

6660 48

⑫日本分類

25(1)A27

26(1)F11F

28(1)D62

116 B01

⑮Int. Cl?

C08J 5/24

C08F 8/308

C09D 5/00

C09D 11/10

特許庁長官 野 村 実 雄 殿

1. 発明の名称 光硬化性組成物

2. 発明者

住 所 神奈川県横浜市中区京町1-4

氏 名 村 田 三 郎 (ほか3名)

3. 特許代理人 〒100

住 所 東京都千代田区豊洲1丁目3番1号

(150)氏名 工業技術院長 橋 本 敬 信 (ほか1名)

4. 指定代理人 〒221

住 所 神奈川県横浜市中区京町1-4番地

電話 045-591-5941 (代)

(050)氏名 工業技術院横浜分子材料研究所長

村 田 三 郎

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

前分子化合物(100重量部当り、

一般式
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ | \\ \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{N} - \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 (式中のArは芳香族性

環残基、Rは水素原子、ヘロゲン原子、シアノ基またはアルキル基を被わす)で示される基を、フェニルマレイド基として10~70重量部結合せしめることによつて得られる感光成分を感光成分とし、典型的に感光性溶剤を含ませ、かつ前記で述べている光硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光硬化性組成物、詳しくは印刷インキ及び各種塗料のビヒクルとして好適な光硬化性組成物に関するものである。一般に印刷インキ・各種塗料の感光性ビヒクルとしてはフェニルマレイド基例えばベンゾフェノン、ヒンナジケトン、第2ブチルアントラキノン、9,10-フェナントレンキノンのような感光性成分を加えたものが知られて

いる。この類のビヒクルを使用した感光性印刷インキ及び塗料等では10~15重量部の感光成分を必要としており、このように多量の感光成分を添加することは、性能上並びに衛生上好ましくない。本発明は上記の等量の感光成分を10%とするものであ

つて、一般式
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ | \\ \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{N} - \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 (式中のArは芳香族性環残基、Rは水素原子、ヘロゲン原子、シアノ基またはアルキル基を被わす)で示されるマレイド基を有する前分子化合物を感光成分として使用することを特徴とするものである。該感光成分を使用した光硬化性組成物は100~400mμに相当する感光性を有しており感光剤を使用せずに近紫外光によつて迅速に硬化することが出来る。一方400mμ以上の光には感光性がなく特別の遮光を必要としないなど、印刷インキ及び各種塗料のための感光性ビヒクルとして非常に性質を備えている。

本発明で用いられるマレイド基は、そのα-位が芳香族性環残基で置換されていることが必要であるが、この炭素はフェニル基、置換フェニル

基のような酸素原子だけでなく、芳香族基を有する限り、チエニル基、フリル基、ピリジル基のような酸素原子を有する限り、また β -位の酸素原子は塩基、炭素のようなハロゲン原子、メチル、エチル、プロピルのようなアルキル基、あるいはシアノ基で置換されていてもよい。

本発明の目的に使用される基性高分子化合物は各種脂肪族炭化アルキンド樹脂、ロジン炭化アルキンド樹脂、マレイン化アミン類、ロジン炭化アミン類、アリルアルコール共重合物の脂肪族炭化アルキンド樹脂、ポリサチン酸炭化アルキンド樹脂、エポキシ化大豆油、ステレン化油、アクリル炭化アルキンド樹脂、ステレン炭化アルキンド樹脂、ポリサチン酸炭化アルキンド樹脂などが使用出来る。これらは印刷インキ及び塗料のビヒクルとして使用されているものであつて本発明の目的に好適であるが、他にヒドロキソエチルメタクリレート、酢酸ビニル、ステレン、塩化ビニル、イタコン酸、アクリル酸クロライド、アクリロニトリル、ブタジエン、エチレンオキサイド、無水マレイン酸、ビニルエーテル類、アクリルアミド、ビニ

特開 4351-47940 (2)

ルピロリドン、ビニルピロリドン、アノスチレン、ヒドロキソエチル、アクリル酸、メタクリル酸エチル等の炭化炭素、または上記炭化炭素の炭化炭素化合物などでもよい。

これら基性高分子化合物は前記のマレイノ酸を導入するために充分な数のアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、炭化炭素、エポキシ基、アセチル基、不飽和結合等の官能基を有することが必要である。この基性高分子化合物に関する例示は、その説明を目的とし、特許の限定を意図するものではない。基性高分子化合物の分子量は特に制限はないが、概して数平均分子量1000-100000の範囲のものを採用するのが有利である。上述の基性高分子化合物に結合される無水マレイノ酸の量は基性高分子化合物100重量部当たり0-70重量部が好ましい。10重量部より少ない場合も適法性を有するが、硬化速度が遅くなり作業者の作業が難しくなる。70重量部を超える場合は粘度が高すぎて取扱が不便になる等の問題がある。

基性高分子化合物の官能基にマレイノ酸を

導入するための反応体の合成については本発明者の発明した方法等が利用され(特開47-120124号、特開48-60577号、特開48-60578号)またその導入法についても本発明者の発明した方法等を使用することが出来る(特開49-58196号、特開49-58196号、特開49-60570号)。それらの化成品及び導入法の権利をあげれば、

参考例III

ジメチルアミン3.0gに α -フェニルマレイノ酸2.0gと5.7%ホルマリン4.0gを加え、水酸化カリウム0.3gを加えたのち、30分間加熱反応させた。反応混合物を2倍容の水に追加投与したのち析出物を別容器に移し、N-メチロール- α -フェニルマレイノ酸2.15g(m.p.177-178°C、収率91%)を得た。

参考例IV

α -フェニル- β -シアノマレイノ酸1.0g、5.7%ホルマリン5.0g、水酸化カリウム0.3gを参考例IIIと同様に処理し、N-メチロール- α -

-フェニル- β -シアノマレイノ酸1.0g(m.p.126°C、収率92%)を得た。

参考例V

N-メチロール- α -フェニルマレイノ酸1.0gを1.5gのアセトンに溶解させ、これに塩化リン0.45gを加え60分間加熱でかき混ぜた。ついで反応混合物を水50ml中に追加し、析出物を別容器に移し、析出物を高沸点溶媒に溶解し5倍容のメタノールを加えて沈降しN-クロロ- α -フェニルマレイノ酸0.92g(m.p.148-149°C、収率84%)を得た。

参考例VI

1.0gの無水フェニルマレイノ酸と3.0gのグリシンの混合物に1.0mlの水を加え、130-140°Cの油浴上で加熱すると、黄色の均一な溶液になる。そのまゝ加熱を続け水分を蒸発させ黄色の結晶を得た。これに再び3.0mlの水を加えて溶解し、冷却後結晶を濾過して乾燥し α -フェニルマレイノイルグリシン0.81g(m.p.209-210°C、収率64%)を得た。

参考例VII

は物質を得た。こうして得た樹脂状物質を薄層なガラス板に約30μmの厚みに塗布し、これを20cmの距離から250W超高压水銀灯で25分間照射し、強い発光反応を得た。この光硬化性を有する樹脂状物質5gとトリエチレングリコールジアクリレート5gを混ぜて粘度100ポイズ(30℃)の液状の組成物を得た。この組成物を清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し前述と同様に超高压水銀灯で5分間照射した。硬化剤部分は粘着性がなくなり耐擦削後の光硬化性に変わった。一方トリエチレングリコールジアクリレートのみをガラス板に塗布し、略々同じ条件で照射したが光硬化性は得られなかった。次にこの光硬化性組成物50部と耐フタキシアンブルー20部を混練して青色の印刷インキを調製し、これを用いてアト板にオフセット印刷した。印刷物を10cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射した。インキは完全に硬化し、光沢のある印刷物が得られた。

実施例Ⅲ

アミノ酸誘導体50部、ベンチリシスチロール

る印刷物を得ることが出来た。

実施例Ⅳ

スチレンと2-ヒドロキシエチルアクリレート1の重量割合が2-ヒドロキシエチルアクリレート28mol%、数平均分子重約10000)5.32部をベンジリン50ccに溶解し、α-フェニルマレイミド基に対してフェニルマレイミド基として3.24部を加えて室温で一晩かき混ぜたのち反応物を通過してメタノール300ccに添加した。沈澱を出してアセトンに溶かしメタノール中に沈澱して0.01の樹脂状物質を得た。この樹脂状物質50部とアトラエチレングリコールジアクリレート1部とを混ぜて液状の組成物(100ポイズ、30℃)を得た。この組成物は実施例Ⅲ、実施例Ⅳの場合と同様に光硬化性を有しており、清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で5分間照射することによつて耐擦削性の強い組成物を得ることが出来た。

この光硬化性組成物9部に青色の油性染料(日

特開 昭51-47940 係

20部、超水マレイミド10部から樹脂5、水溶性染料400、粘度250ポイズ(30℃)、数平均分子重2000のアミンド樹脂を混合した。この樹脂40部をメチルイソブチルケトン120ccに溶かし、α-フェニルマレイミド基として20重量部)とアトラエチレングリコール20部を加えて、逆光してかき混ぜながら4時間遠流した。反応物からロクター-エペボレータでメチルイソブチルケトンを除去し、0.01ポイズ(30℃)の淡黄色の樹脂を得た。この樹脂40部とジエチレングリコールジアクリレート20部を混和して粘度100ポイズ(30℃)の液状の組成物を得た。この組成物を清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射すると、強固耐擦削性化し粘着性がなくなった。この光硬化性組成物40部と染料15部を混練して青色の印刷インキを調製し、アト板にオフセット印刷した。印刷物を10cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射した。インキは完全に硬化し、光沢のある

本化薬株式会社製、カヤセリミブルー214)7部を溶かし、青色の染料を調製した。これを清浄なブイキ板に約10μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射して、強い光沢のある塗膜を得た。

実施例Ⅵ

実施例Ⅴと同じ方法で調製した光硬化性組成物10部と染料5部を混練して青色染料を作った。これを清浄な鉄板にローラーを使用して約20μmの厚みに塗布し、250W超高压水銀灯で10cmの距離から1分間照射し、乾燥した強固な塗膜を得た。

実施例Ⅶ・実施例Ⅷと同じ方法で得られた光硬化性組成物についても上記と同様に原料と混練して染料を調製した。これらも略々同じ条件で乾燥剤部分が硬化することを認めた。

実施例Ⅸ

アミノ酸誘導体50部、トリノキロールプロパン20部、超水フル酸(55部から水溶性染料400、粘度50ポイズ(30℃)、数平均分子重1500のアミンド樹脂を得た。

この樹脂40部をトルエン100ccに溶かし、

特開 昭51-47940 (5)

α-フェニルマレイオイルグラシン12g(樹脂100重量部当りフェニルマレイド基として15重量部)とP-トルエンスルホン酸0.6gを加えて混合して4時間反応した。反応物からロータリーエボレーターでトルエンを除き150ボイズ(100℃)の樹脂状物質を得た。この樹脂状物質9.0gに結晶性材料カサセットブルー2.0g(日本化薬株式会社製品)・1.0gを加え、これを洗浄なアルミ板に約30μmの厚みにローラーで塗布し、200℃の乾燥から250℃超高温水蒸気で4分間照射した。被照射部は完全に硬化し、硬く脆いのある乾燥皮膜を得た。

次に本実施例で得た光硬化性樹脂状物質8.0gと無フッ素シアンブルー2.0g、トリノチロールプロパントリアクリレート1.0gを混合して得た色の印刷インキを調製し、これを用いてアルミ板にオフセット印刷した。

印刷物を実施例(1)と同じ方法で4秒間照射することによつてインキは完全に硬化した。

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 書 附 本 1 通
- (3) 出願査定請求書 1 通
- (4) 代 表 者 選 定 届 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 東京都葛飾区南大塚5-1-1

氏 名 長 沢 孝 太 郎

住 所 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町2204番地

氏 名 長 沢 孝 太 郎

住 所 埼玉県入間市大塚2丁目854番

氏 名 長 田 賢 一

(2) 特許出願人

住 所 東京都中央区銀座4丁目1番2号

氏 名 ソニール工業株式会社

代表取締役 曾 根 正